

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-034382

(43)Date of publication of application : 14.02.1991

(51)Int.Cl.

H01L 33/00  
H05B 33/14

(21)Application number : 01-168028

(71)Applicant : FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE

(22)Date of filing : 29.06.1989

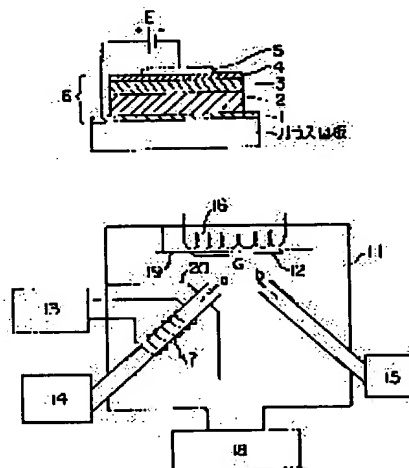
(72)Inventor : SUZUKI YOSHIHITO  
KOMATSU MASAYA

## (54) ORGANIC THIN FILM EL ELEMENT

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To sharply improve an organic thin film EL element in durability and mechanical strength by a method wherein the organic thin film EL element is provided with a hole transfer layer which is formed of a plasma polymer film of monomer selected from a group such as aniline, aniline derivative, pyridine, and pyridine derivative.

**CONSTITUTION:** A plasma polymer film is formed of O-4-xylidine [ $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}_3$ ] by the use of a film forming device, and an organic thin film EL element is formed, where the polymer film concentrated is made to serve as a hole transfer layer 2. Argon is used as discharge gas (a). Moreover (b) is bubbled with argon and introduced into a vacuum chamber 11. A board 12 is formed of glass (ITO glass) coated with indium oxide, a light emitting layer 3 is formed of perylene, and an electron injection layer (metal electrode) 5 is formed of Mg.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

⑤ Int. Cl.<sup>9</sup>H 01 L 33/00  
H 05 B 33/14

識別記号

A

庁内整理番号

7733-5F  
6649-3K

⑬ 公開 平成3年(1991)2月14日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 有機薄膜EL素子

⑰ 特 願 平1-168028

⑱ 出 願 平1(1989)6月29日

⑲ 発 明 者 鈴木 悦 人 神奈川県横浜市西区岡野2-4-3 古河電気工業株式会社横浜研究所内

⑳ 発 明 者 小 松 雅 也 神奈川県横浜市西区岡野2-4-3 古河電気工業株式会社横浜研究所内

㉑ 出 願 人 古河電気工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 小林 正治

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

有機薄膜EL素子

## 2. 特許請求の範囲

透明電極1上に正孔をキャリアーとするホール移動層2が形成され、同ホール移動層2の上に発光物質から成る発光層3が形成され、必要に応じて同発光層3の上に電子をキャリアーとする導電層4が形成され、発光層3または導電層4に電極5が取付けられ、この電極5と前記透明電極1との間に電圧を印加すると発光層3または導電層4が発光するようにした有機薄膜EL素子において、前記ホール移動層2がアニリン及びアニリン誘導体、ビリジン及びビリジン誘導体の群から選ばれたいずれかのモノマーを用いたプラズマ重合膜で形成されてなることを特徴とする有機薄膜EL素子。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はホール移動層がアニリン及びアニリン

誘導体、ビリジン及びビリジン誘導体の群から選ばれたいずれかのモノマーを用いたプラズマ重合膜で形成されてなる有機薄膜EL素子に関するものである。

(従来技術)

従来の有機薄膜EL素子は第3図のように透明電極21上に正孔をキャリアーとするホール移動層22が形成され、同ホール移動層22の上に発光物質から成る発光層23が形成され、必要に応じて同発光層23の上に電子をキャリアーとする導電層24が形成され、発光層23または導電層24に電極25が取付けられ、この電極25と前記透明電極21との間に電圧を印加すると発光層23または導電層24が発光するようにしてある。

前記ホール移動層22の材料にはポリ3メチルチオフェン、トリフェニルジアミン、トリフェニルアミン等の硫化有機物、アミン類が用いられている。

(従来技術の問題点)

従来のホール移動層22は通常は真空蒸着により製膜されているため、機械的強度、耐腐食性が強い。特にホール移動層22の下の透明電極21に突起があったり、ホール移動層22の膜中に水などの不純物があったりすると、電流がその部分から漏出したりホールがそこにトラップされてしまい、ホール移動層22が機能しなくなる。ちなみに、この膜中の水分は製膜時に取り込まれる量はほとんどなく、製膜後に膜内部に取り込まれる。

また、ホール移動層22の性能は有機薄膜EL素子の発光効率に大きく影響し、同EL素子全体の寿命がホール移動層22の寿命により左右されるという点もあった。

#### (発明の目的)

本発明の目的は機械的強度、耐腐食性に優れ、耐久性の高いホール移動層をもった有機薄膜EL素子を提供することにある。

#### (問題点を解決するための手段)

本発明の有機薄膜EL素子は第1図のように、

19は基板支持台、20はRF電場遮断板である。

この製膜装置により本発明の有機薄膜EL素子の有機薄膜基板6を製膜するには、透明電極1となる基板12を基板支持台19の上に置き、同基板12を加熱用ヒーター16により加熱し、真空チャンバー11内を真空にし、同チャンバー11に放電ガス源14から放電ガスaを導入し、その後、RF電源13から放電用誘導コイル17に放電電圧を印加してプラズマを発生させ、この真空チャンバー11内にモノマー供給源15からモノマーbを導入して、このモノマーbと前記プラズマとをプラズマ放電場所から離れた場所Gで混合して同モノマーbを分解させ、その分解生成物を前記基板12上に堆積させて同基板12上にプラズマ重合膜を生成する。

前記基板12の温度は室温から400℃の間にすることが望ましい。

前記放電ガスaには不活性ガス(窒素、水素、希ガス等のそのガスだけではプラズマ重合しない

(2) 透明電極1上に正孔をキャリアーとするホール移動層2が形成され、同ホール移動層2の上に発光物質から成る発光層3が形成され、必要に応じて同発光層3の上に電子をキャリアーとする導電層4が形成され、発光層3または導電層4に電極5が取付けられ、この電極5と前記透明電極1との間に電池電源Eから電圧を印加すると発光層3または導電層4が発光するようにした有機薄膜EL素子において、前記ホール移動層2がアニリン及びアニリン誘導体、ピリジン及びピリジン誘導体の群から選ばれたいずれかのモノマーを用いたプラズマ重合膜で形成されてなることを特徴とするものである。

第2図は本発明の有機薄膜EL素子の有機薄膜基板(ホール移動層2、発光層3または/及び導電層4)6を製膜する製膜装置の説明図である。同図において11は真空チャンバー、12は基板、13はRF電源、14は放電ガス源、15はモノマー供給源、16は基板加熱用ヒーター、17は放電用誘導コイル、18は真空排気系、

ガス)を用いる。

この場合、放電電力、ガス流量、放電場所と基板12との間の距離を次の条件を満たすように調節する。

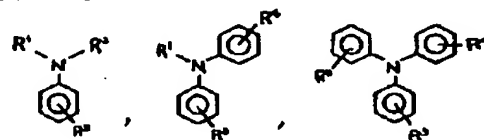
①、プラズマが基板12の上方に届くようにする。

②、基板12の上方でのプラズマの平均エネルギーを10eV以下にする。

第2図の製膜装置では誘導型RF放電を用いてプラズマを発生させているが、プラズマ発生方法はこれに限定されるものではなく、例えば平行平板型RF放電でもよく、またDCからマイクロ波までのどの周波数で放電させてもよい。

前記モノマーbにはアニリン、アニリン誘導体またはピリジン、ピリジン誘導体を用いる。

アニリン及びアニリン誘導体としては次のものが望ましい。



【式中 $R^1$ 、 $R^2$ ：H、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 $-CH=CH_2$ 、 $-C\equiv CH$ 、 $-C\equiv C-CH_2$ 、 $-CH=CH-CH_2$ 、 $-C(CH_3)=CH_2$ 】

【式中 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ ：H、メチル、エチル、 $-CH=CH_2$ 】

$R^1$ 、 $R^2$ は、炭素数3以下の炭化水素基でなければならない。

その理由は $R^1$ 、 $R^2$ の炭素数が3より多くなると、フェニル基間を架橋するとき、架橋が長くなり、又、膜中におけるフェニル基、窒素原子の密度が低下してホール移動の効率が下がってしまう。同様の理由から $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ の炭素数は2以下でなければならない。

ピリジン、及びピリジン誘導体としては次のものが望ましい。



本発明の有機薄膜EL素子は、ホール移動層2がアニリン、アニリン誘導体またはピリジン、ピリジン誘導体の群から選ばれたいずれかのモノマーを用いたプラズマ重合膜で形成されてなるので、ホール移動層2がモノマー分子間の架橋の進んだプラズマ重合膜となり、真空蒸着で作製されたホール移動層を有する従来の有機薄膜EL素子と同程度の発光強度が得られ、しかも耐久性、機械的強度については架橋により分子が固定され且つ構造も緻密になるので、従来品よりも著しく向上する。

#### (実施例1)

第2図の製膜装置により、0-4-キリジン $[H_2-(CH_2)_4-C_6H_4-CH_2]$ を用いてプラズマ重合膜を作製し、この重合膜をホール移動層2にした有機薄膜EL素子を作製した。このとき放電ガスaにはアルゴンを用いた。モノマーbは加熱雰囲気下でアルゴンでバブリングして真空チャンバー11に導入した。基板12の温度は180℃、基板12の上方面でのプラズマの平均

(3) 【式中 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ ：H、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 $-CH=CH_2$ 、 $-C\equiv CH$ 、 $-C\equiv C-CH_2$ 、 $-CH=CH-CH_2$ 、 $-C(CH_3)=CH_2$ 、 $-C_6H_4-R^4$ 】

【式中 $R^4$ ：H、メチル、エチル、 $-CH=CH_2$ 】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は、炭素数3以下の炭化水素基又は $-C_6H_4-R^4$ で表されるフェニル誘導体の基でなければならない。

その理由は $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ の炭素数が3より多くなるか、 $R^4$ の炭素数が2より多くなると、フェニル基間の架橋が長くなり、又、膜中におけるフェニル基、窒素原子の密度が低下し、ホール移動の効率が下がってしまう。

モノマー導入の際にはそれを真空チャンバー11内に効率よく送り出すために、必要に応じて発泡(バブリング)または加熱などの付勢処理を施してもよい。

#### (作用)

エネルギーは4.6eVである。

基板12には酸化インジウムがコーティングされたガラス(ITOガラス)を、発光層3にはベリレンを、電子注入層(金属電極)5にはMgを用いた。これにより得られた有機薄膜EL素子は発光強度120Cd/m<sup>2</sup>で連続92時間発光した。

#### (比較例1)

実施例1との比較のため次の実験を行なった。0-4-キリジンを用いて真空蒸着膜を作製し、該蒸着膜をホール移動層2にした有機薄膜EL素子を作製した。基板12の温度は15℃であり、他の作製条件は実施例1の場合と同じである。

これにより得られた有機薄膜EL素子は発光強度90Cd/m<sup>2</sup>で連続18時間発光した。

#### (実施例1と比較例1の膜の解析)

実施例1と比較例1とで作製したホール移動層2の構造を赤外吸収で調べた。その結果、実施例1の吸収スペクトルには $>CH-NH-$ 結合、 $C=C$ 結合による吸収がみられたが、それ以外は

比較例1のスペクトルと完全に一致した。

ホール移動層2の機能発現に必要な0-4-キリジンの性質はプラズマによって破壊されておらず、実施例1と比較例1でのホール移動層2には0-4-キリジンの性質が反映されていることが分る。このことより、プラズマの主な作用はモノマー分子間を架橋させて耐久性を高めることであることが分る。

#### (実施例2)

実施例1におけるモノマーを2, 4, 6-トリメチルビリジンにして実験を行なった。これにより得られた有機薄膜E1素子は発光強度45 Cd/m<sup>2</sup>で連続102時間発光した。

#### (比較例2)

実施例2との比較のため、比較例1におけるモノマーに2, 4, 6-トリメチルビリジンを用いて真空蒸着膜を作製し、該蒸着膜をホール移動層2にした有機薄膜E1素子を作製した。このときの基板2の温度は20℃であり、有機薄膜E1素子基板の作製条件は実施例2の時と同じである。

#### (比較例3)

実施例3との比較のため、比較例1におけるモノマーにトリフェニルアミンを用いて真空蒸着膜を作製し、該蒸着膜をホール移動層2にした有機薄膜E1素子を作製した。基板2の温度は20℃である。有機薄膜E1素子基板の作製条件は実施例の時と同じである。

これにより得られた有機薄膜E1素子は発光強度160 Cd/m<sup>2</sup>で連続10時間発光した。

#### (実施例3と比較例3の膜の解析)

実施例3と比較例3とで作製したホール移動層2の構造を赤外吸収で調べた。その結果、実施例3の吸収スペクトルには>CH-NH-結合、C=C結合による吸収が見られたが、それ以外は比較例3のスペクトルと完全に一致した。

ホール移動層2の機能発現に必要なトリフェニルアミンの性質はプラズマによって破壊されておらず、実施例3と比較例3でのホール移動層2にはトリフェニルアミンの性質が反映されていることが分る。このことより、プラズマの主な作用は

(4)

これにより得られた有機薄膜E1素子は発光強度50 Cd/m<sup>2</sup>で連続10時間発光した。

#### (実施例2と比較例2の膜の解析)

実施例2と比較例2とで作製したホール移動層2の構造を赤外吸収で調べた。その結果、実施例2の吸収スペクトルには>CH-NH-結合、C=C結合による吸収がみられたが、それ以外は比較例2のスペクトルと完全に一致した。

ホール移動層2の機能発現に必要な2, 4, 6-トリメチルビリジンの性質はプラズマによって破壊されておらず、実施例2と比較例2でのホール移動層2には2, 4, 6-トリメチルビリジンの性質が反映されていることが分る。このことより、プラズマの主な作用はモノマー分子間を架橋させて耐久性を高めることであることが分る。

#### (実施例3)

実施例1におけるモノマーをトリフェニルアミンにして実験を行なった。これにより得られた有機薄膜E1素子は発光強度160 Cd/m<sup>2</sup>で連続80時間発光した。

モノマー分子間を架橋させて耐久性を高めることであることが分る。

#### (実施例4)

実施例1で基板12の上方でプラズマの平均エネルギーを12 eVにして実験を行なった。これにより得られた有機薄膜E1素子は発光しなかった。これは骨格が破壊しているためである。

#### (実施例4の解析)

実施例4で作製したホール移動層2の構造を赤外吸収で調べた。その結果実施例1の吸収スペクトルでみられたアニリン誘導体による吸収が著しく減少していることが分かった。

また、0-4-キリジンはプラズマで完全に破壊されており、ホール移動層2の機能発現に必要な0-4-キリジンの性質は重合膜に反映されていないことが分る。

#### (実施例5)

プラズマ重合膜の作成に用いたモノマーを表1の6種類のアニリン及びアニリン誘導体に置き換えた他は実施例1と同様にしてE1素子を作成し

(5)

た。なお基板温度及び基板上方でのプラズマの平均エネルギーは表記の通りである。E.L.素子作製の条件は実施例1と同じである。得られたE.L.素子の発光強度と発光時間を表1に示す。

(実施例6)

プラズマ重合膜の作製に用いたモノマーを表2の6種類のピリジン及びピリジン誘導体に置き換えた他は実施例1と同様にしてE.L.素子を作成した。なお基板温度及び基板上方でのプラズマの平均エネルギーは表記の通りである。E.L.素子作製条件は実施例1と同じである。得られたE.L.素子の発光強度と発光時間を表2に示す。

#### 4. 図面の簡単な説明



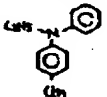
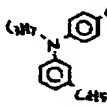
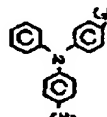
第1図は本発明の有機薄膜E.L.素子の一例を示す説明図。第2図は同素子用有機薄膜基板の作製に使用される製膜装置の一例を示す説明図。第3図は従来の薄膜E.L.素子の説明図である。

1は透明電極

2はホール移動層

3は発光層

(表1)

モノマーの種類	基板温度 ℃	プラズマ平均 エネルギー ev	発光強度 Cd/m <sup>2</sup>	発光時間 hours
7ニ47	150	2.2	60	87
	150	2.4	100	75
	160	3.1	90	98
	170	4.6	130	90
	170	3.5	120	93
	170	3.7	150	128

4は導電層



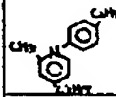

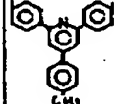
5は電極

出願人 古河電気工業株式会社

代理人 弁理士 小林正治



(表2)

モノマーの種類	基板温度 ℃	プラズマ平均 エネルギー ev	発光強度 Cd/m <sup>2</sup>	発光時間 hours
ピリジン	150	3.7	40	120
	160	4.2	50	122
	170	3.2	70	100
	160	3.8	70	105
	160	4.2	90	112
	170	4.6	110	124

一 張

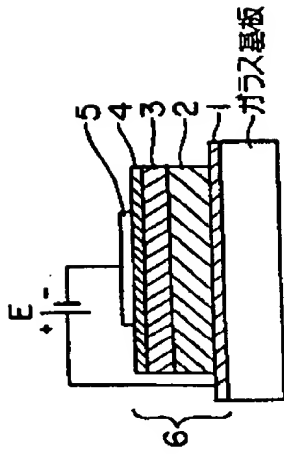
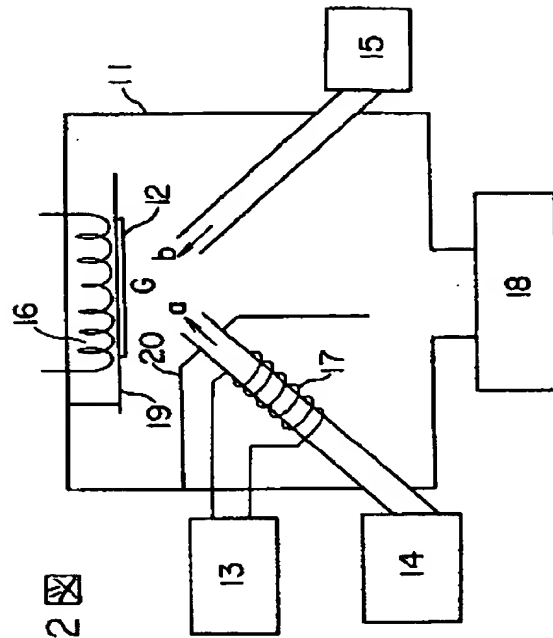


図 2 缺



三  
三  
三

